

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**  
**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**  
**ФАКУЛЬТЕТ БІОМЕДИЧНОЇ ІНЖЕНЕРІЇ**  
(повна назва інституту/факультету)

**КАФЕДРА БІОМЕДИЧНОЇ ІНЖЕНЕРІЇ**  
(повна назва кафедри)

До захисту допущено:

В. о. завідувача кафедри

\_\_\_\_\_ **Владислав ШЛИКОВ**  
(підпис) (Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 р.

**Дипломна робота**

на здобуття ступеня бакалавра

за освітньо-професійною програмою Клінічна інженерія  
(назва)

спеціальності 163 «Біомедична інженерія»  
(код та назва)

на тему: «Метод підвищення корозійної стійкості титанових сплавів для біосумісних імплантів»

Виконала: студентка 4 курсу, групи БМ – 62  
(шифр групи)

\_\_\_\_\_ **Мордюк Ольга Богданівна**  
(прізвище, ім'я, по батькові)

\_\_\_\_\_ (підпис)

Керівник ст. викл. каф. БМІ Юр'єва Катерина Олександрівна  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ім'я, по батькові)

\_\_\_\_\_ (підпис)

Консультант ОП доц. каф. ОПЦБ, к.т.н., доц. Демчук Гліб Вікторович  
(назва розділу) (посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище, ім'я, по батькові)

\_\_\_\_\_ (підпис)

Нормоконтроль ст. викл. каф. БМІ Юр'єва Катерина Олександрівна  
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище, ім'я, по батькові)

\_\_\_\_\_ (підпис)

Рецензент доц. каф. ТМБ, к.б.н., с.н.с. Беспалова Олена Ярославівна  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище, ім'я, по батькові)

\_\_\_\_\_ (підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2020

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»**

|                              |                                   |
|------------------------------|-----------------------------------|
| Факультет                    | <u>Біомедичної інженерії</u>      |
| Кафедра                      | <u>Біомедичної інженерії</u>      |
| Рівень вищої освіти          | <u>Перший (бакалаврський)</u>     |
| Спеціальність                | <u>163 «Біомедична інженерія»</u> |
| Освітньо-професійна програма | <u>Клінічна інженерія</u>         |

ЗАТВЕРДЖУЮ

В. о. завідувача кафедри

|          |                         |
|----------|-------------------------|
| _____    | <u>Владислав ШЛИКОВ</u> |
| (підпис) | (Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ) |

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на дипломну роботу студенту**

Мордюк Ользі Богданівні

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи «Метод підвищення корозійної стійкості титанових сплавів для біосумісних імплантів»

керівник роботи Юр'єва Катерина Олександрівна,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «25»травня 2020 р. № 1191-с

2. Строк подання студентом роботи 08.06.2020 року

3. Вихідні дані до роботи: наукова та технічна література

4. Зміст дипломної роботи: Огляд літератури, підбір матеріалів, модифікація поверхонь матеріалів, проведення експериментальних досліджень, аналіз і порівняння властивостей матеріалів на біосумісність\_\_\_\_\_

5. Перелік ілюстративного матеріалу: презентація на слайдах \_\_\_\_\_

6. Консультанти розділів роботи

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта                                     | Підпис, дата   |                  |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------|------------------|
|        |                                                                               | завдання видав | завдання прийняв |
| 4      | Демчук Г.В., доцент кафедри охорони праці, промисловості та цивільної безпеки |                |                  |

7. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

#### Календарний план

| № з/п | Назва етапів виконання дипломної роботи                         | Строк виконання етапів роботи | Примітка |
|-------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------|
| 1     | Огляд літератури за тематикою роботи                            |                               |          |
| 2     | Підбір матеріалів                                               |                               |          |
| 3     | Модифікація поверхонь зразків для покращення властивостей       |                               |          |
| 4     | Експериментальне дослідження корозійних властивостей матеріалів |                               |          |
| 5     | Аналіз та порівняння властивостей матеріалів на біосумісність   |                               |          |
| 8     | Підготовка до захисту                                           |                               |          |
| 9     | Захист дипломної роботи                                         |                               |          |

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Ольга МОРДЮК  
(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

Керівник роботи \_\_\_\_\_  
(підпис)

Катерина ЮР'ЄВА  
(Власне ім'я, ПРІЗВИЩЕ)

## АНОТАЦІЯ

Дипломна робота викладена на 50 сторінках, вона містить 4 розділи, 14 ілюстрації, 15 таблиць та 22 джерел у переліку посилань.

Розробка сплавів для біомедичних застосувань із відповідним поєднанням біосумісних, структурних, механічних та корозійних властивостей є завданням великого попиту. Дані сплави широко застосовують в стоматології, ортопедії, серцево-судинній хірургії. Успішність лікування за допомогою біоматеріалів залежить від спроможності конструкцій з них витримувати значні функціональні навантаження, перебуваючи в агресивному біологічному середовищі (крові, слині тощо) протягом тривалого проміжку часу.

В наш час найбільш поширеним титановим сплавом медичного застосування є сплав  $Ti6Al4V$ , проте в його складі містяться алюміній та ванадій яким притаманний деструктивний вплив на тканини людського організму та висока цито- та генотоксичність. У зв'язку з цим є необхідність в розробці більш біосумісних альтернатив даного сплаву.

Метою дипломної роботи є визначення найбільш придатних для медичного застосування сплавів використовуючи комплекс для оцінки їх властивостей. Для цього було виконано такі завдання: огляд літератури та інформаційних джерел з обраної теми; проведення експериментального дослідження корозійних властивостей найбільш поширеного медичного титанового сплаву  $Ti6Al4V$  до та після модифікації поверхні та альтернативних титанових сплавів у фізіологічному розчині; проведення порівняльний аналіз отриманих результатів.

Ключові слова: титанові сплави, біологічна сумісність, корозійна стійкість, електрохімічні дослідження.

## **ABSTRACT**

The thesis work is presented on 50 pages, it contains 4 sections, 14 illustrations, 15 tables and 22 sources in the list of references.

The development of alloys for biomedical applications with the appropriate combination of biocompatible, structural, mechanical and corrosion behavior properties is a high demand task. These alloys are widely used in dentistry, orthopedics, cardiovascular surgery. The success of treatment with biomaterials depends on the ability of product made from them to withstand significant functional loads, being in an aggressive biological environment (blood, saliva, etc.) for a long period of time.

Currently, the most common titanium alloy for medical use is the Ti6Al4V alloy, but it contains aluminum and vanadium, which have a destructive effect on human tissues and high cyto- and genotoxicity. Therefore, there is a need to develop more biocompatible alternatives to this alloy.

The purpose of the thesis is to determine the most suitable for medical use alloys using a complex to assess their properties. To do this, the following tasks were performed: review of literature and information sources on the selected topic; conducting an experimental study of the corrosion properties of the most common medical titanium alloy Ti6Al4V before and after surface modification and alternative titanium alloys in saline; conducting a comparative analysis of the results.

**Keywords:** titanium alloy, biocompatibility, corrosion resistance, electrochemical experiments.

## ЗМІСТ

|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ .....                                                                  | 8  |
| ВСТУП .....                                                                                            | 9  |
| РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ .....                                                               | 11 |
| 1.1 Біоматеріали та їх застосування в медицині .....                                                   | 11 |
| 1.2 Біологічна сумісність титанових сплавів.....                                                       | 12 |
| 1.3 Методи корозійних досліджень .....                                                                 | 14 |
| Висновки до розділу 1 .....                                                                            | 17 |
| РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ .....                                                       | 18 |
| 2.1 Використані матеріали.....                                                                         | 18 |
| 2.2 Методи обробки поверхні .....                                                                      | 18 |
| 2.2.1 Електроіскрове легування .....                                                                   | 18 |
| 2.2.2 Ультразвукова ударна обробка .....                                                               | 20 |
| 2.3 Методики дослідження .....                                                                         | 21 |
| 2.3.1 Корозійні дослідження .....                                                                      | 21 |
| 2.3.2 Методи аналізу структури поверхневих шарів матеріалів .....                                      | 25 |
| 2.4 Програмне забезпечення для обробки результатів .....                                               | 26 |
| Висновки до розділу 2 .....                                                                            | 27 |
| РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ .....                                                                   | 29 |
| 3.1 Результати корозійних досліджень .....                                                             | 29 |
| 3.1.1 Результати корозійних досліджень вихідного сплаву Ti6Al4V до та після модифікації поверхні ..... | 30 |

|           |      |                |        |      |                                                                                   |                                         |      |        |
|-----------|------|----------------|--------|------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------|--------|
|           |      |                |        |      | <b>БМ62.10.2505.1191</b>                                                          |                                         |      |        |
| Вим       | Лист | № докум.       | Підпис | Дата |                                                                                   |                                         |      |        |
| Розробив  |      | Мордюк О.Б.    |        |      | Метод підвищення корозійної стійкості титанових сплавів для біосумісних імплантів | Літ.                                    | Лист | Листів |
| Перевірів |      | Юр'єва К.О.    |        |      |                                                                                   |                                         | 6    | 50     |
| Реценз.   |      | Беспалова О.Я. |        |      |                                                                                   | КПІ ім. Ігоря Сікорського<br>ФБМІ БМ-42 |      |        |
| Н. Контр. |      | Юр'єва К.О.    |        |      |                                                                                   |                                         |      |        |
| Затвердив |      | Шликов В.В.    |        |      |                                                                                   |                                         |      |        |

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.2 Результати корозійних досліджень вихідного сплаву Ti6Al4V та біосумісних сплавів Ti51Zr18Nb та Ti51Zr10Nb8Ta ..... | 32 |
| 3.1.3. Порівняльний аналіз досліджуваних сплавів.....                                                                    | 33 |
| 3.2 Аналіз структури поверхневих шарів матеріалів .....                                                                  | 34 |
| Висновки до розділу 3 .....                                                                                              | 37 |
| РОЗДІЛ 4 ОХОРОНА ПРАЦІ .....                                                                                             | 38 |
| 4.1 Характеристика приміщення при проведенні досліджень .....                                                            | 38 |
| 4.2 Оцінка небезпечних і шкідливих виробничих факторів .....                                                             | 41 |
| 4.3. Небезпека хімічного ураження .....                                                                                  | 41 |
| 4.4 Електробезпека .....                                                                                                 | 43 |
| 4.5 Пожежна безпека.....                                                                                                 | 44 |
| Висновки до розділу 4 .....                                                                                              | 45 |
| ВИСНОВКИ .....                                                                                                           | 47 |
| СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ .....                                                                                                  | 48 |

## СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

ЕІЛ – електроіскрове легування

УЗУО – ультразвукова ударна обробка;

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

|      |      |          |        |      |                          |      |
|------|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>БМ62.10.2505.1191</b> | Лист |
|      |      |          |        |      |                          | 8    |
| Изм. | Лист | № докум. | Підпис | Дата |                          |      |



## ВСТУП

Розробка сплавів для біомедичних застосувань із відповідним поєднанням біосумісних, структурних, механічних та корозійних властивостей є завданням великого попиту. Дані сплави широко застосовують в стоматології, ортопедії, серцево-судинній хірургії.

Успішність лікування за допомогою біоматеріалів залежить від спроможності конструкцій з них витримувати значні функціональні навантаження, перебуваючи в агресивному біологічному середовищі (крові, слині тощо) протягом тривалого проміжку часу. Стан поверхні дентальних, ортопедичних та ендovasкулярних металевих імплантатів відіграє вирішальну роль у забезпеченні їхньої біологічної та біомеханічної сумісності з тканинами людського організму.

В наш час найбільш поширеним титановим сплавом медичного застосування є сплав Ti6Al4V, проте в його складі містяться алюміній та ванадій яким притаманний деструктивний вплив на тканини людського організму та висока цито- та генотоксичність. У зв'язку з цим є необхідність в розробці більш біосумісних альтернатив даного сплаву.

Отже, метою дипломної роботи є визначення найбільш придатних для медичного застосування сплавів, використовуючи комплекс для оцінки їх властивостей.

Для досягнення цієї мети було поставлено наступні завдання:

1. Огляд літератури та інформаційних джерел за темою дослідження, обрання матеріалів для дослідження, експериментальних методів та програмного забезпечення для обробки результатів експерименту.
2. Проведення експериментального дослідження корозійних властивостей найбільш поширеного медичного титанового сплаву Ti6Al4V

до та після модифікації поверхні та альтернативних титанових сплавів у фізіологічному розчині.

3. Обробка результатів експерименту в програмному забезпеченні.

4. Проведення порівняльного аналізу отриманих результатів та визначення найбільш придатних для медичного застосування сплавів.

5. Виявлення та оцінка потенційно небезпечних і шкідливих виробничих факторів, що створюються під час роботи для тестування досліджуваних сплавів на корозійну стійкість.

|      |      |          |        |      |                          |      |
|------|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>БМ62.10.2505.1191</b> | Лист |
|      |      |          |        |      |                          | 10   |
| Изм. | Лист | № докум. | Підпис | Дата |                          |      |

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

#### 1.1 Біоматеріали та їх застосування в медицині

Біоматеріали відіграють важливу роль у багатьох аспектах сучасної медицини. Постійний розвиток таких наук, як хімія, біологія, інженерія та медицина дозволяє вдосконалювати існуючі та розробляти нові біоматеріали, які можуть вирішити багато медичних проблем, які існують сьогодні [1].

Матеріали, що використовуються як біоматеріали, поділяються на 4 основні категорії: металеві, керамічні, полімерні та композитні. Найпоширенішими і відомими є металеві біоматеріали. [1, 2].

Серед металевих біоматеріалів найбільш поширеними є титанові сплави. Вони широко застосовуються в різних галузях медицини, оскільки вони мають кращу біосумісність[3], порівняно з, наприклад, нержавіючими сталями чи сплавами на основі кобальту, які можуть викликати побічні ефекти, вивільняючи в організм іони металів під час корозії.

Титан є одним з основних матеріалів у стоматологічному протезуванні та ортодонтії. Титанові зубні імплантати стали найбільш широко прийнятим і успішно використовуваним типом імплантату завдяки його схильності до остеоінтеграції [4].

У серцево-судинній хірургії матеріали на основі титану зазвичай використовуються у вигляді металевих стентів, протезів серцевого клапана, кардіостимуляторів, штучних сердець та спіралей для закриття аневризм. [1, 5, 6].

Ще одна область, в якій широко використовуються титанові сплави, – це ортопедія. Приклади ортопедичних застосувань включають штучні

|      |      |          |        |      |                          |      |
|------|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>БМ62.10.2505.1191</b> | Лист |
|      |      |          |        |      |                          | 11   |
| Изм. | Лист | № докум. | Підпис | Дата |                          |      |

тазостегнові суглоби, штучні колінні суглоби, протези для заміщення пальців, штифти, пластини та гвинти для сприяння зрощення переломів кісток тощо. [5 – 7].

Титанові сплави мають такий широкий спектр застосування завдяки високому співвідношенню міцності та ваги та хорошій корозійній стійкості. У той же час поверхневі властивості титанових сплавів, такі як корозія та зношування, потребують посилення для їх безпечного використання як матеріалів для біомедичних імплантатів.

В даний час титановий сплав Ti6Al4V є одним з найбільш широко використовуваних матеріалів для ортопедичних та інших біомедичних застосувань [6 – 8]. Однак вивільнення ванадію та алюмінію здійснюють токсичну дію на тканини людини при тривалому знаходженні в організмі[3]. У зв'язку з цим зараз розробляється ряд нових титанових сплавів, що містять лише біосумісні хімічні елементи, і запроваджується для створення біосумісних імплантатів [7].

## 1.2 Біологічна сумісність титанових сплавів

Складність процесів взаємодії біоматеріалів з біологічним середовищем породжує необхідність врахування таких параметрів як біологічна сумісність. Вона визначається наступними факторами[9]:

- чи здійснює матеріал негативний вплив на біологічні процеси;
- чи є матеріал канцерогенним, мутагенним (що викликає мутації), генотоксичним (що пошкоджує ДНК) або ж цитотоксичним (що руйнує клітини);
- чи стимулює матеріал алергічну реакцію;
- чи здатен матеріал протистояти корозії у біологічному середовищі.

Ці фактори повинні враховуватися при розробці усіх біоматеріалів, зокрема металевих.

Дані про біологічну сумісність для окремого металу не дають точно оцінити біосумісність усього сплаву. Проте вони надають можливість розумних припущень на початковому етапі розробки матеріалу, тому є доцільним розгляд властивостей кожного елемента для приблизної оцінки біологічної сумісності майбутнього сплаву.

Основними складовими сучасних біомедичних сплавів є такі метали, як титан, ванадій, хром, марганець, залізо, кобальт, мідь, нікель, тантал, цирконій, ніобій. Вони вважаються придатними для імплантування до організму людини, а тому являють собою предмет аналізу, основним критерієм якого є їхня біологічна сумісність.

Розглянемо властивості складових одного з найбільш широко використовуваних матеріалів для біомедичних застосувань – титанового сплаву Ti6Al4V.

Титану притаманна висока антикорозійна стабільність разом з помірковано низькою цитотоксичністю, що може свідчити про його цілком задовільну біологічну сумісність [1, 10].

Алюміній певною мірою зумовлює розвиток нейродегенеративних захворювань і разом з тим є доволі генотоксичним і сприяє можливому некрозу тканин [10, 11].

Ванадій, незважаючи на позитивні конструкційні властивості, відноситься до матеріалів цитотоксичних, канцерогенних, з різними проявами генотоксичності і мутагенності [11].

Судячи з властивостей даних матеріалів і їх впливу на організм використання алюмінію та ванадію у медицині потребує певного обмеження. Зокрема варто мінімізувати використання даних матеріалів для імплантації.

На відміну від алюмінію та ванадію, цирконій, тантал і ніобій є доволі перспективними, оскільки виявляють цілковиту біологічну сумісність,

мають низьку цитотоксичність і відмінний спротив корозії та повну відсутність мутагенності і канцерогенності. Таким чином титан, цирконій, ніобій і тантал можна вважати цілком біологічно сумісними матеріалами.

### 1.3 Методи корозійних досліджень

Одним з основних факторів біологічної сумісності матеріалів є їх здатність протистояти корозії у біологічному середовищі. Найбільш точними методами корозійних досліджень є електрохімічні[12]. Розрізняють гальваностатичні, гальванодинамічні, потенціостатичні та потенціодинамічні методи електрохімічних досліджень.

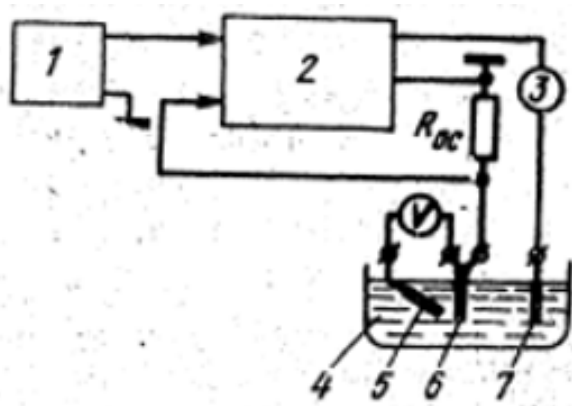
Гальваностатичний метод[12, 13] полягає в тому, що досліджуваний електрод поляризують постійним струмом і реєструють його потенціал відносно відповідного електрода порівняння. Силу струму підтримують на сталою, незважаючи на зміну потенціалу досліджуваного електрода.

При визначенні поляризаційного опору гальваностатичним методом поляризуючий струм підвищують дискретно або за іншим алгоритмом, а відповідний потенціал фіксують після того, як він досягне стаціонарного значення, або через заданий проміжок часу.

По ряду значень потенціалів при відповідних густинах поляризуючого струму будують криві поляризації. Степінь поляризації залежить від складу корозійного середовища і густини корозійного струму. Чим більший нахил поляризаційних кривих, тим сильніше поляризується електрод і тим сильніше гальмується корозійний процес.

Для зняття поляризаційних кривих можуть використовуватися різні схеми установок. Схема установки для зняття поляризаційних кривих гальваностатичним методом (рис. 1.1) передбачає підвід постійного струму

до досліджуваного електрода і вимірювання його величини, тобто включає джерело постійного струму, прилади для вимірювання сили струму і регулювання його величини і допоміжний поляризуючий електрод.



- 1 – джерело еталонної напруги,
- 2 – підсилювач,
- 3 – мікроамперметр,
- 4 – електрохімічна комірка,
- 5 – електрод порівняння,
- 6 – робочий електрод(зразок),
- 7 – допоміжний електрод

Рисунок 1.1 – Принципова схема гальваностатичного методу

Гальванодинамічний метод[12]: силу струму лінійно підвищують до моменту досягнення поляризацією досліджуваного електрода заздалегідь визначеної межі. Перевагою гальванодинамічного методу є те, що у експерименті реєструється вже величина поляризації  $\Delta E$ , а не потенціалу з використанням компенсаційної напруги, що застосовують для підвищення чутливості вимірювань і зменшення розсіювання експериментальних даних.

Головний недолік гальваностатичного і гальванодинамічного методів полягає в тому, що поляризаційна поведінка досліджуваного металевих зразка повинна бути відома завчасно. Такі передумови необхідні для того, щоб визначити інтервал струмів поляризації для забезпечення максимально припустимої поляризації  $\Delta E = \pm 10 \text{ мВ}$ . Навіть якщо така поляризаційна залежність і відома при визначеному складі електроліту, температурі, підготовки поверхні електрода і часі випробувань, вона втрачає практичний сенс при зміні умов експерименту.

Потенціостатичний метод[13] базується на тому, що робочий електрод поляризують при постійному в часі потенціалі, що підтримується системою. Спостереження ведеться за зміною в часі величини густини струму між робочим і допоміжним електродами. На основі ряду вимірювань густини

струму при різних потенціалах електрода будується поляризаційна потенціостатична крива, яка виражає залежність густини струму від потенціалу.

Потенціостатичний метод вимірювань дозволяє отримати електрохімічні характеристики металу в пасивній області і області перепасивації [14]. У металів з різко вираженою схильністю до пасивації перехід із активного стану в пасивний супроводжується значним зменшенням густини струму зі зміною потенціалу. В пасивній області швидкість розчинення металу не залежить від потенціалу і характеризується невеликою величиною густини струму.

Перевага потенціостатичних методів полягає в тому, що вони не вимагають наявності попередніх відомостей про поляризаційну поведінку досліджуваного електрода. Потенціал електрода змінюють ступінчасто, починаючи з потенціалу корозії, а струм вимірюють і фіксують, коли його значення досягне стаціонарного значення або через заданий однаковий проміжок часу.

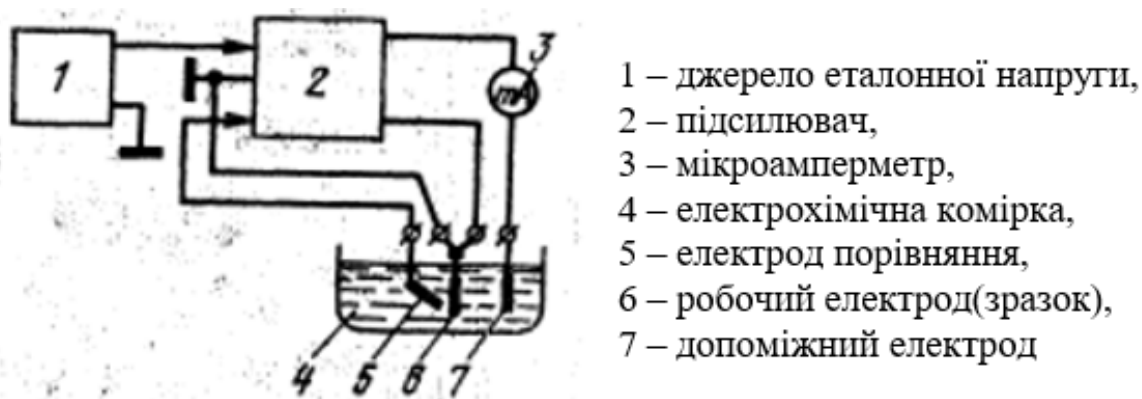


Рисунок 1.2 – Принципова схема потенціостатичного методу

Потенціодинамічний метод[13]: потенціал електрода змінюють від потенціалу корозії з визначеною постійною швидкістю. Потенціодинамічним методам властиве менше розсіювання експериментальних даних, але для металів з низькою швидкістю корозії відтворюваність значень поляризаційного опору нижча.



## Висновки до розділу 1

Аналіз літератури показав, що титанові сплави є найпоширенішими металевими матеріалами в медицині, тому є необхідність в дослідженні та вдосконаленні їх властивостей. Проте дослідження показують, що сплав Ti6Al4V, який часто використовують для виготовлення імплантів, містить алюміній та ванадій, які здійснюють шкідливий вплив на організм людини, тому є потреба в пошуку альтернативних матеріалів.

Крім того, оскільки одним з основних факторів біологічної сумісності матеріалів є їх здатність протистояти корозії у біологічному середовищі, доцільним є подальше дослідження корозійної стійкості матеріалів. В результаті аналізу електрохімічних методів дослідження корозійної стійкості, для подальшого дослідження було обрано потенціостатичний метод.

|      |      |          |        |      |                          |      |
|------|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>БМ62.10.2505.1191</b> | Лист |
|      |      |          |        |      |                          | 17   |
| Изм. | Лист | № докум. | Підпис | Дата |                          |      |

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Використані матеріали

Об'єктом дослідження в даній роботі було обрано найбільш поширений медичний титановий сплав Ti6Al4V та титанові сплави з виключно біосумісних елементів Ti51Zr18Nb та Ti51Zr10Nb8Ta.

Зразки сплавів Ti6Al4V, Ti51Zr18Nb та Ti51Zr10Nb8Ta були отримані шляхом різання холоднокатаних стержнів цих сплавів на диски діаметром 20 мм і подальшим шліфуванням до товщини 3 мм.

Перелік використаних матеріалів та їх склад наведено в таблиці 2.1

Таблиця 2.1 – Хімічний склад досліджуваних сплавів

| Зразок        | Хімічний склад (масова частка %) |      |      |       |      |      |     |      |      |
|---------------|----------------------------------|------|------|-------|------|------|-----|------|------|
|               | O                                | Al   | V    | Ti    | Zr   | Nb   | Ta  | Si   | Fe   |
| Ti6Al4V       | -                                | 5.18 | 3.28 | 90.67 | 0.21 | -    | -   | 0.18 | 0.27 |
| Ti51Zr18Nb    | -                                | -    | -    | 31.5  | 50.8 | 17.7 | -   | --   | -    |
| Ti51Zr10Nb8Ta | -                                | -    | -    | 31.6  | 50.8 | 9.9  | 7.7 | -    | -    |

Один зразок сплаву Ti6Al4V використовується як вихідний – контрольний. Інші зразки сплаву Ti6Al4V в процесі роботи піддаються модифікації поверхні: нанесення шару  $\alpha$ -Ti на поверхню за допомогою ЕІЛ та подальша поверхнева наноструктуризація шляхом УЗУО.

#### 2.2 Методи обробки поверхні

##### 2.2.1 Електроіскрове легування

Електроіскрове легування (ЕІЛ) проводилося з використанням промислового обладнання «Elitron 22A» високої продуктивності ( $\sim 1 \text{ см}^2/\text{хв}$ ). Експериментальна установка [15] зображена на рисунку 2.1.

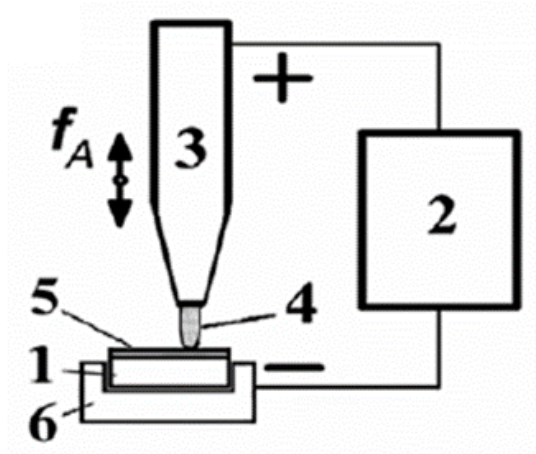


Рисунок 2.1 – Структурна схема установки для електроіскрового легування:

1 – зразок (катод в процесі ЕІЛ), 2 – генератор імпульсів, 3 – титановий анод, 4 – дуга, індукована електричним іскровим розрядом, 5 – легований поверхневий шар, 6 – тримач,  $f_A$  – частота анода

При періодичному вивільненні електричної енергії, накопиченої генератором імпульсів 2, генеруються електроіскрові розряди 4 між двома електродами (катодом 1 – оброблюваним зразком і анодом 3 – матеріалом, призначеним для легування поверхні катода). Анод альфа-титану зміщується вздовж поверхні зразка формуючи шар титану на поверхні оброблюваного зразка. Характеристики проведення ЕІЛ наведені в таблиці 2.1

Таблиця 2.1 – Характеристики проведення ЕІЛ

| Характеристика                     | Значення              |
|------------------------------------|-----------------------|
| Катод                              | Зразок сплаву Ti6Al4V |
| Анод                               | Альфа-титан           |
| Робочий електричний струм          | 0,6 – 0,85 А          |
| Робоча частота                     | 100 Гц                |
| Амплітуда вібрації легуючого анода | 0,5 – 0,6 мм          |
| Тривалість електричних імпульсів   | 200 мкс               |
| Енергія електричних імпульсів      | 0,06 – 1,0 Дж         |
| Товщина покриття                   | 15-30 мкм             |

Зразки розміщувались у рухомому тримачі (рис 2.1(6)) і поступово зміщувались, щоб забезпечити 200% покриття обробленої ЕІЛ області. Для забезпечення достатньої однорідності легованих поверхневих шарів (товщиною 15-30 мкм) були використані два проходи ЕІЛ.

### 2.2.2 Ультразвукова ударна обробка

Установка для ультразвукової ударної обробки з використанням ультразвукового генератора, що використовується для модифікації поверхні досліджуваних зразків, показана на рисунку 2.2.

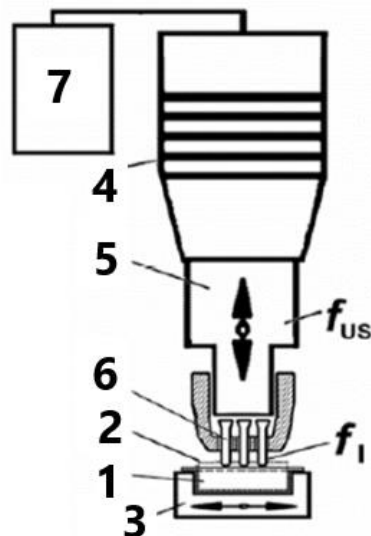


Рисунок 2.2 – Структурна схема установки для ультразвукової ударної обробки: 1 – зразок , 2 – модифікований поверхневий шар, 3 – тримач, 4 – п'єзокерамічний перетворювач, 5 – ультразвуковий ріг, 6 – штифт у напрямній головці, 7 – ультразвуковий генератор,  $f_{US}$ ,  $f_I$  – частоти рогу та штифта відповідно

Характеристики проведення УЗУО наведені в таблиці 2.2. При частоті коливань торця ультразвукового генератора 21,6 кГц штифти 6, здійснюють багаторазову ударну дію на поверхню зразка з більш низькою частотою 1 – 2 кГц [15, 16].

Таблиця 2.2 – Характеристики проведення УЗУО

| Характеристика                          | Значення |
|-----------------------------------------|----------|
| Частота ультразвукового генератора      | 21,6 кГц |
| Потужність ультразвукового генератора   | 0,5 кВт  |
| Амплітуда коливань ультразвукового рогу | 20 мкм   |
| Частота ударів штифтів                  | 1–2 кГц  |

В процесі УЗУО циліндричні зразки розташовані у тримачі 3. Він здійснює зворотно-поступальний рух в горизонтальній площині – в напрямку перпендикулярному напрямку ударних імпульсів. Така схема забезпечує наявність вагової зсувної складової ударного імпульсу. Ця складова сприяє зниженню шорсткості обробленої поверхні [14, 15]. Крім того, саме ударний характер і різнонаправленість багаторазового впливу сприяють інтенсивній пластичній деформації поверхневих шарів.

## 2.3 Методики дослідження

### 2.3.1 Корозійні дослідження

Дослідження корозійної поведінки зразків проводилося в фізіологічному розчині (0,9% водний розчин хлориду натрію) при температурі 38°C – середовищі, наближеному до біологічного. В процесі дослідження реєструються потенціостатичні криві, які характеризують корозійну поведінку матеріалів.

В даній роботі корозійні дослідження проводяться потенціостатичним методом з використанням потенціостата П5827-М [17] (рис.2.3), що складається з функціонально з'єднаних блоків, що працюють в комплексі з електрохімічною коміркою, потенціометром і вимірювачем струму.

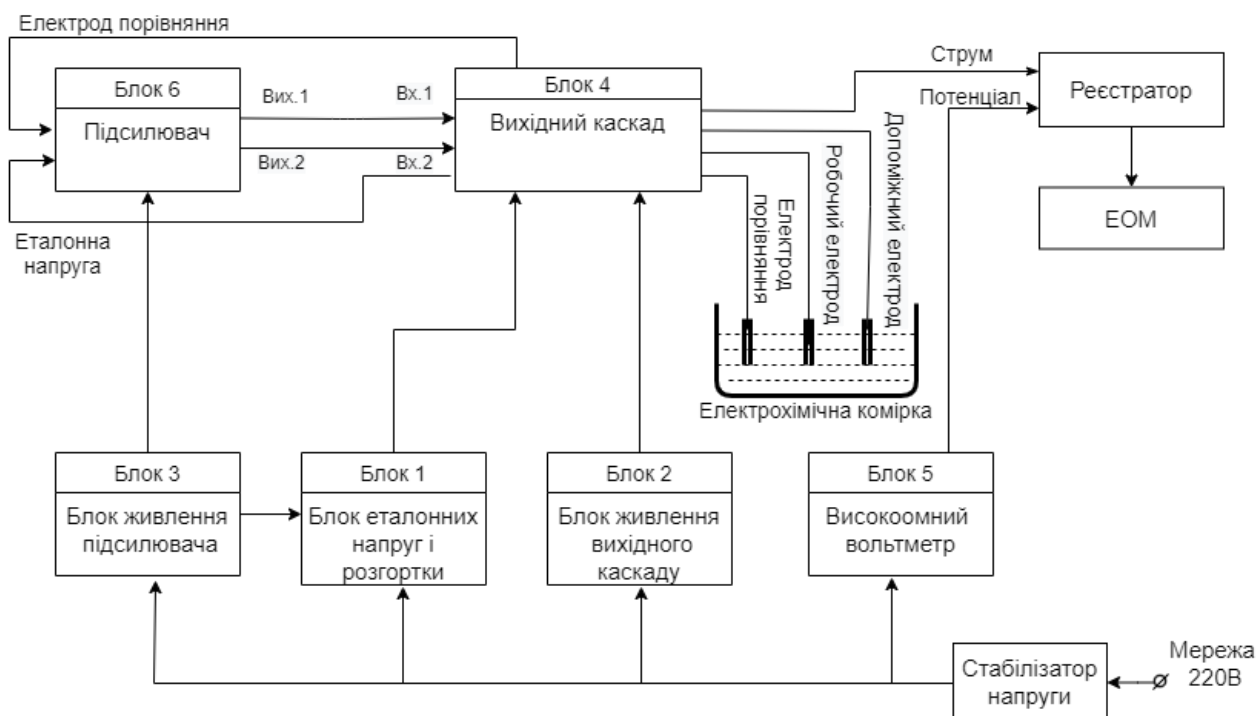


Рисунок 2.3 – Структурна схема потенціостата П5827-М

Потенціостат П5827-М містить шість функціональних блоків [17]:

- блок 1 – блок еталонних напруг і розгортки – генерує постійні калібровані напруги і напруги, що змінюються за лінійним законом;
- блок 2 – блок живлення вихідного каскаду – забезпечує необхідними постійними і змінними напругами блок вихідного каскаду(блок 4);
- блок 3 – блок живлення підсилювача – забезпечує необхідними постійними і змінними напругами блок підсилювача(блок 6) і блок еталонних напруг і розгортки(блок 1);
- блок 4 –вихідний каскад – є підсилювачем потужності і забезпечує необхідну величину струму поляризації досліджуваного електрода;
- блок 5 – високоомний вольтметр – призначений для вимірювання різниці потенціалів між електродом порівняння і досліджуваним електродом, а також забезпечує можливість реєстрації потенціалу робочого електрода;

– блок 6 – підсилювач – забезпечує необхідне підсилення різниці напруг, поданих на вхід.

Потенціостат працює в комплексі з електрохімічною коміркою, наповненою електролітом. В даному дослідженні електролітом є фізіологічний розчин (0,9% водний розчин хлориду натрію).

В електрохімічній комірці міститься три електроди [12, 13, 17].:

- Робочий електрод – це зразок, який досліджується;
- Електрод порівняння – це електрод, по відношенню до якого вимірюють потенціал робочого електрода;
- Допоміжний електрод для утворення робочого ланцюга через який відбувається проходження струму поляризації.

Електроди омиваються електролітом, який і стимулює процес корозії.

За стандартною методикою усі три електроди поміщуються в одну ємність з електролітом, як показано на рисунку 2.4.

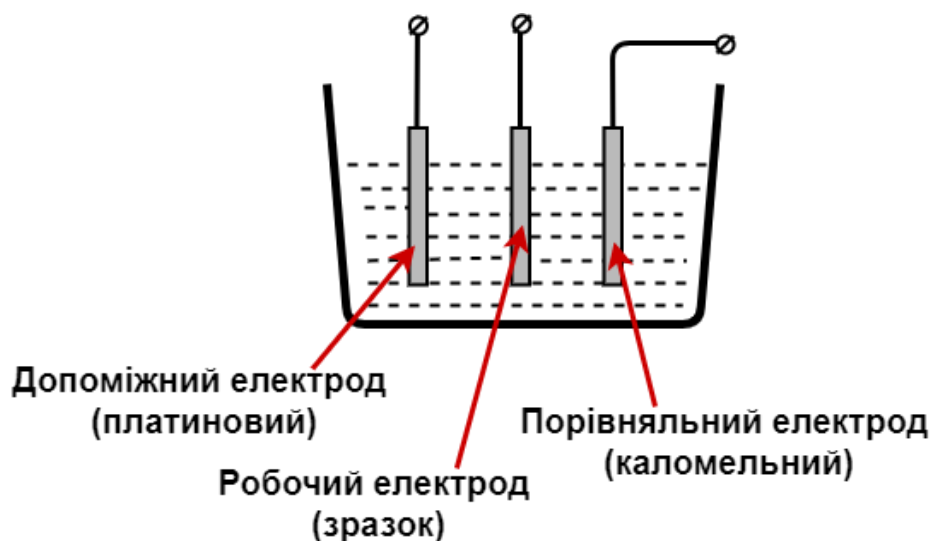


Рисунок 2.4 – Стандартна схема електрохімічної комірки

При стандартній схемі розміщення електродів продукти корозійних реакцій змінюють склад електроліту і тим самим вноситься певна похибка експерименту. Для усунення цієї похибки в процесі роботи було вирішено відділити електрод порівняння в окрему ємність з електролітом та забезпечити безперервне омивання зразка чистим електролітом (рис. 2.5(а)).

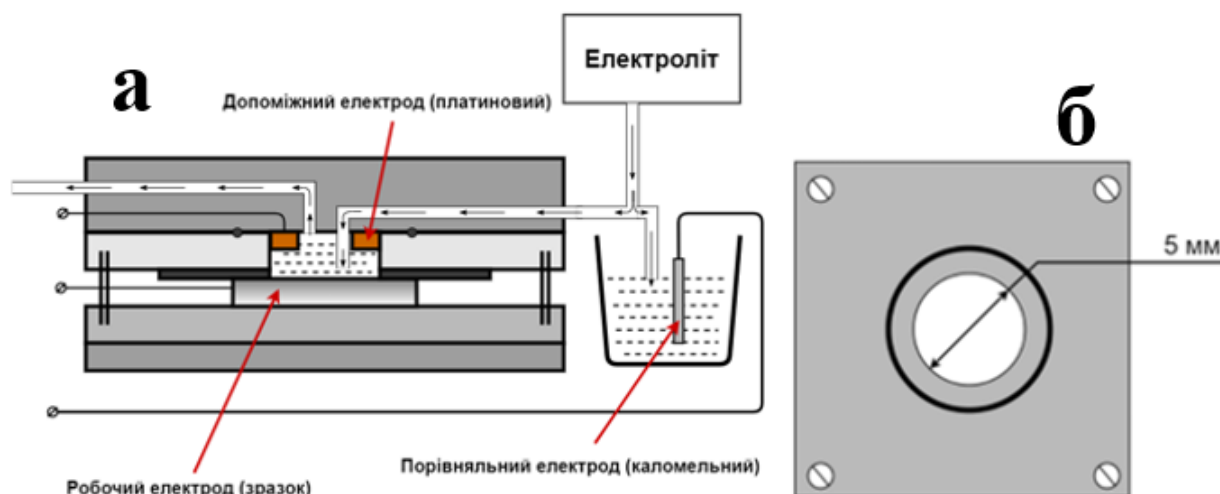


Рисунок 2.5 – Вдосконалена схема електрохімічної комірки:

а – розріз виду збоку, б – вид зверху

Важливо також, що при такій конструкції електрохімічної комірки дані реєструються з фіксованої площі (рис.2.5(б)) для всіх досліджуваних зразків, що дає можливість коректного порівняння результатів.

Потенціостат підтримує потенціал робочого електрода, на заданому рівні, незалежно від змін, що протікають в електрохімічній комірці. Підтримка потенціалу здійснюється за рахунок зміни величини струму поляризації [13, 17].

На один із входів підсилювача подають еталонну напругу, а на інший різницю потенціалів між електродами порівняння та дослідження. Ці напруги порівнюють і отримана різниця потенціалів використовується для керування вихідним струмом, за рахунок якого відбувається поляризація електрода, що досліджується до рівня встановленого на джерелі еталонної напруги [12, 13].

В процесі дослідження реєструються потенціодинамічні криві.



### 2.3.2 Методи аналізу структури поверхневих шарів матеріалів

Для аналізу структури поверхневих шарів досліджуваних зразків було використано растрову електронну мікроскопію, рентгеноструктурний аналіз і трансмісійну електронну мікроскопію.

Растрова електронна мікроскопія (РЕМ) – метод дослідження мікроструктури та складу поверхні твердого тіла. Цей метод ґрунтується на взаємодії сфокусованого електронного променя із поверхнею досліджуваного зразка і дозволяє суттєво збільшити роздільну здатність зображення поверхні твердого тіла порівняно зі оптичною мікроскопією[18]. В даній роботі для дослідження мікроструктури зразків використовувався растровий електронний мікроскоп TESCAN Mira 3 LMU. В режимі зйомки поверхні зразків прискорююча напруга становила 30 кеВ, збільшення складало від 500 до 3000 разів.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз проводився на дифрактометрі Rigaku Ultima IV. Дифрактометричні дослідження проведено за схемою фокусування (у геометрії) за Брегом-Брентано. За розширенням дифракційних максимумів оцінювався розмір структурних елементів з використанням стандартних методик. [19]

Електронно-мікроскопічний аналіз структури [20] проводився методом тонких фольг за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу JEM-100 CX-II (рис.2.6) (напруга прискорення електронів – 200 кВ). Фольги отримували механічним шліфуванням зразків із зворотного до поверхні оброблення боку до товщини близько 30 мкм. Подальше зменшення товщини отриманих дисків здійснювалося за допомогою одностороннього електролітичного полірування в універсальному електроліті з використанням тefлонового пінцета.

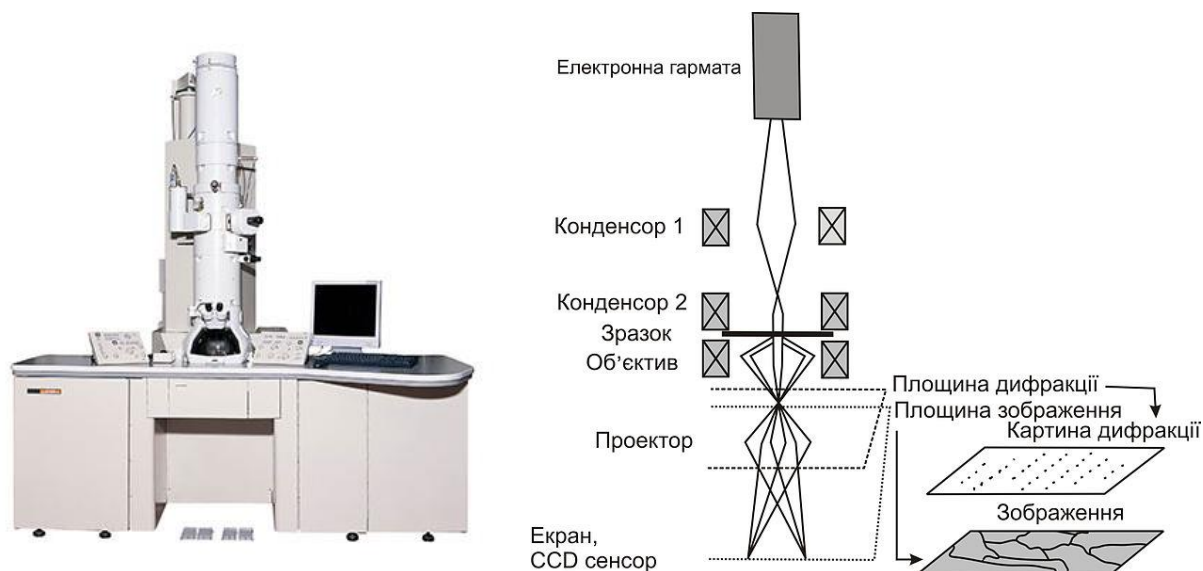


Рисунок 2.6 – Зовнішній вигляд та схема трансмісійного електронного мікроскопа

У залежності від режиму роботи трансмісійного електронного мікроскопа (напрямку основного пучка електронів та положення магнітних лінз) отримували зображення мікроструктур об'єму матеріалу та картини електронної дифракції з цих зображень.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз дає змогу інтегрально оцінити структуру поверхні зразка, тоді як аналіз трансмісійною електронною мікроскопією дає можливість локального аналізу. В сукупності ці два методи дозволяють в повній мірі проаналізувати структуру поверхневих шарів досліджуваних зразків.

## 2.4 Програмне забезпечення для обробки результатів

Для обробки результатів корозійних досліджень біосумісних титанових сплавів було використано програмне забезпечення Origin.

Origin – це програмний пакет корпорації OriginLab для чисельного аналізу даних і наукової графіки. Аналіз даних в Origin включає статистику, обробку сигналів, наближення кривих та аналіз піків. Наближення кривих

виконується за допомогою нелінійної регресії, яка базується на алгоритмі Левенберга – Маркварда (використовується для вирішення задач найменших квадратів). [21]

Origin імпортує файли даних у різних форматах, таких як текст ASCII, Excel, NI TDM, DIADem, NetCDF, SPC тощо. Він також експортує графік у різні формати файлів зображень, такі як JPEG, GIF, EPS, TIFF тощо. Також є вбудований інструмент запиту для доступу до даних бази даних через ADO.[22]

Origin – це насамперед програмне забезпечення графічного інтерфейсу у вигляді електронної таблиці. На відміну від популярних електронних таблиць, таких як Excel, робочий аркуш Origin орієнтований на стовпці. Кожен стовпець містить такі атрибути, як ім'я, одиниці та інші визначені користувачем мітки. Замість формули клітинки Origin використовує формулу стовпців для обчислень.

Origin також має мову сценаріїв (скриптову мову) (LabTalk) для управління програмним забезпеченням, яку можна розширити за допомогою вбудованої мови компіляції на основі C / C ++ (Origin C). Інші параметри програмування включають вбудоване середовище Python. Origin може також використовуватися сумісно з програмами, які можуть бути записані в LabVIEW, C #, тощо.[21, 22]

Програма чисельного аналізу даних і наукової графіки Origin має зручний інтерфейс, поста і зрозуміла у використанні і при цьому має доволі потужний функціонал для вирішення поставлених в роботі задач.

## Висновки до розділу 2

Оскільки домішки алюмінію та ванадію здійснюють шкідливий вплив на організм людини, для подальшого дослідження було обрано сплави на

основі біосумісних компонентів – Ti51Zr18Nb та Ti51Zr10Nb8Ta, а також титановий сплав Ti6Al4V.

Для зміни корозійної стійкості було підібрано методи модифікації та обробки поверхні сплавів – ЕІЛ та УЗУО. Обрано комплекс сучасних методів дослідження матеріалів – рентгеноструктурний аналіз та трансмісійна електронна мікроскопія, а також випробування на корозійну стійкість, що має забезпечити отримання достовірної інформації про корозійні властивості досліджуваних сплавів у середовищі, близькому до біологічного.

Обрано оптимальне програмне забезпечення для обробки отриманих результатів.

|      |      |          |        |      |                          |      |
|------|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>БМ62.10.2505.1191</b> | Лист |
|      |      |          |        |      |                          | 28   |
| Изм. | Лист | № докум. | Підпис | Дата |                          |      |

## РОЗДІЛ 3

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В даній роботі розглянуто два підходи до підвищення біосумісності металів:

- 1) Модифікація поверхні вихідного сплаву Ti6Al4V для покращення властивостей;
- 2) Модифікація хімічного складу вихідного сплаву Ti6Al4V шляхом заміни токсичних компонентів вихідного сплаву на повністю біосумісні компоненти.

Щоб здійснити перший підхід було використано методи для модифікації поверхні сплавів: ЕІЛ і УЗУО.

Щоб здійснити другий підхід було підібрано біосумісні елементи Ti, Nb, Zr, Ta. Вони є доволі перспективними, оскільки виявляють цілковиту біологічну сумісність, мають низьку цитотоксичність і антикорозійну стабільність та зовсім відсутності мутагенності і канцерогенності.

#### 3.1 Результати корозійних досліджень

Відомо, що вищий потенціал корозії вказує на більшу корозійну стійкість матеріалу. Величина струму корозії залежить від інтенсивності корозійних процесів на поверхні матеріалу, тобто матеріал, який повільніше кородує, демонструє менший струм корозії. [15]

### 3.1.1 Результати корозійних досліджень вихідного сплаву Ti6Al4V до та після модифікації поверхні

З метою виявлення впливу ЕІЛ та УЗУО на корозійні властивості одержано криві поляризації для зразків сплаву Ti6Al4V у вихідному стані, після ЕІЛ, а також ЕІЛ + УЗУО (рис. 3.1).

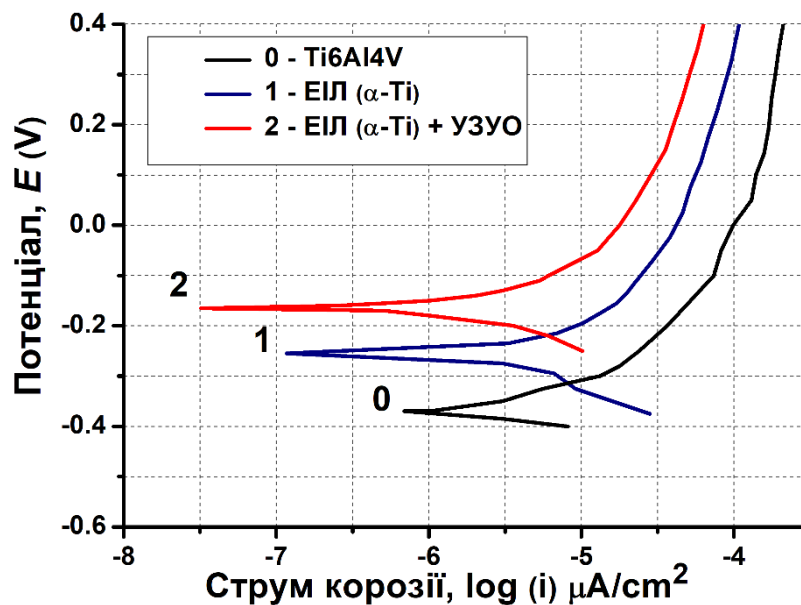


Рисунок 3.1 – Корозійні залежності потенціалу корозії від щільності струму сплаву Ti6Al4V у вихідному стані (крива 0), після ЕІЛ (крива 1) та після ЕІЛ+УЗУО(крива 2)

Результати потенціодинамічної поляризації в 0,9% розчині NaCl (рис 3.1), вказують на те, що вихідний зразок Ti6Al4V (рис 3.1, крива 0) демонструє найгіршу корозійну поведінку серед досліджуваних зразків: анодна крива поляризації (рис 3.1, крива 0) характеризується найвищим струмом корозії і найнижчим потенціалом корозії. Це пов'язано з двофазною крупнозернистою мікроструктурою поверхні сплаву Ti6Al4V, що сприяє прискоренню корозії матеріалу навколо міжфазних меж.

Можна стверджувати, що покриття поверхні вихідного сплаву шаром  $\alpha$ -Ti за допомогою ЕІЛ сприяє підвищенню корозійної стійкості поверхні сплаву Ti6Al4V порівняно з необробленим вихідним зразком, оскільки спостерігається зростання потенціалу корозії та зменшення струму корозії (Рис 3.1, крива 1). Сформоване за умов ЕІЛ титанове покриття є однофазним, а отже виключається фактор корозії на міжфазних границях. Крім того, важливим чинником є й вища пасиваційна здатність Ti у порівнянні із Ti6Al4V [14].

Після проведення УЗУО поверхні покритого  $\alpha$ -Ti зразка Ti6Al4V (Ti6Al4V після ЕІЛ( $\alpha$ -Ti)) реєструється додаткове покращення електрохімічних характеристик (Рис 3.1, крива 2) – потенціал корозії стає ще більш позитивним (різниця становить понад 220 мВ відносно вихідного зразка), а струм корозії зменшується. Тобто, корозійна стійкість поверхні сплаву Ti6Al4V з покриттям  $\alpha$ -Ti зростає після проведення УЗУО. Зміни обох аналізованих характеристик (потенціал і струм корозії) вказують на меншу швидкість кородування зразка, обробленого ЕІЛ + УЗУО. Це пов'язано із прискореним формуванням пасиваційної (оксидної) плівки на наноструктурованій за умов УЗУО поверхні.

Пасивація виявляється стабільною у досліджуваному інтервалі потенціалів у всіх зразках, що вказує на утворення безперервних пасивних плівок. Після застосування процесу ЕІЛ верхній поверхневий шар сплаву Ti6Al4V містить однофазний шар титану із домішками атомів Оксигену, тобто суміш  $\alpha + \beta$  захищена від корозійного середовища шаром  $\alpha$ -титану. Більше того, УЗУО генерованого ЕІЛ шару  $\alpha$ -титану сприяла подальшому окисненню та механічній наноструктуризації поверхні. Завдяки фазовій однорідності та високій частці границь зерен на досліджуваній площі наноструктурованої поверхні цей верхній поверхневий шар потім стає схильним до прискореного утворення суцільної стійкої оксидної плівки, що захищає матеріал від корозії.

### 3.1.2 Результати корозійних досліджень вихідного сплаву Ti6Al4V та біосумісних сплавів Ti51Zr18Nb та Ti51Zr10Nb8Ta

У межах другого підходу до підвищення біосумісності досліджено трьохкомпонентний та чотирьохкомпонентний сплави, створені виключно із біосумісних хімічних елементів Ti, Zr, Nb, Ta [10, 11].

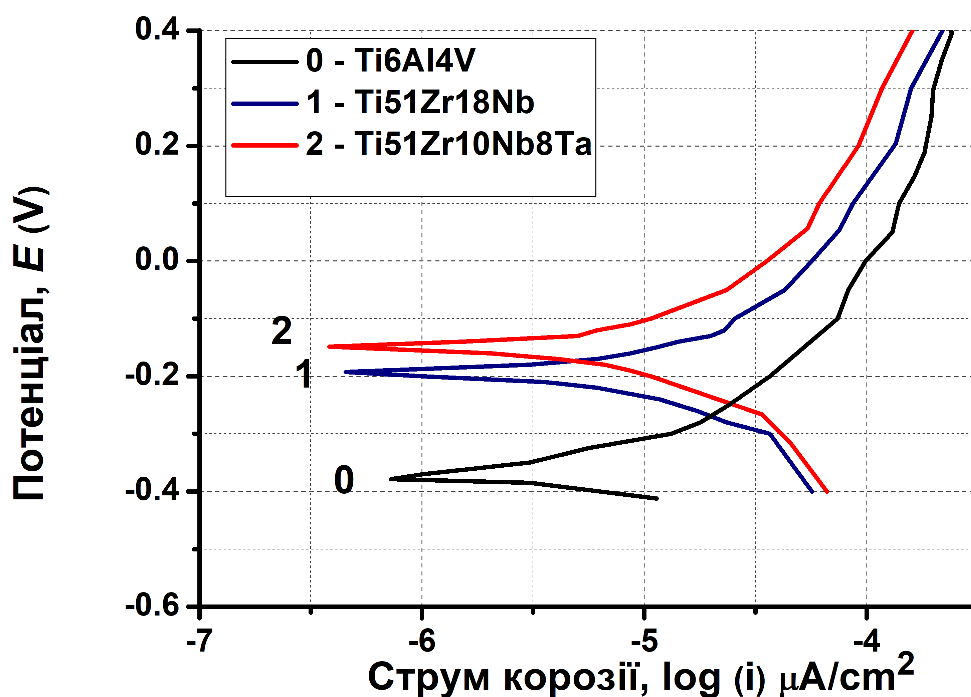


Рисунок 3.2 – Корозійні залежності потенціалу корозії від щільності струму сплаву вихідного Ti-6Al-4V(крива 0), сплаву Ti51Zr18Nb (крива 1) та Ti51Zr10Nb8Ta (крива 2)

Провівши аналогічний експеримент – потенціостатичну поляризацію в 0,9% розчині NaCl – для сплавів Ti51Zr18Nb та Ti51Zr10Nb8Ta бачимо, що зразки цих сплавів (рис 3.2, криві 1 та 2) демонструють значно кращу корозійну поведінку порівняно з вихідним сплавом Ti-6Al-4V(рис 3.2, крива 0). Корозійні потенціали стають більш позитивними для цих сплавів і струми корозії також суттєво зменшуються для зразків Ti51Zr18Nb (рис 3.2, крива



1) та Ti51Zr10Nb8Ta (рис 3.2, крива 2) порівняно з цими ж показниками сплаву Ti6Al4V (рис 3.2, крива 0).

### 3.1.3. Порівняльний аналіз досліджуваних сплавів

Розгляд одного з основних факторів біологічної сумісності матеріалу – потенціалу корозії – дозволяє порівняти характеристики досліджуваних сплавів. Як відомо що вище значення потенціалу корозії матеріалу, то вища його корозійна стійкість в середовищі.

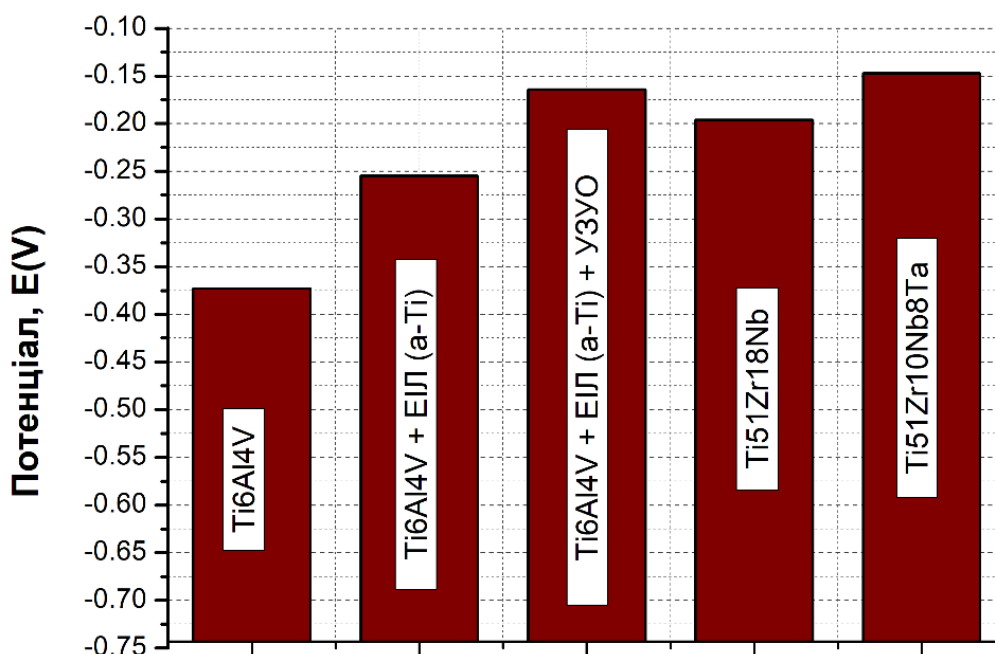


Рисунок 3.3 – Потенціали корозії досліджуваних сплавів

З результатів корозійних досліджень (рис. 3.3) бачимо, що найвища корозійна стійкість у фізіологічному розчині притаманна сплаву з біосумісних елементів Ti51Zr10Nb8Ta. Потенціал корозії даного матеріалу становить -0,15 В, що на 0,225 В більше за потенціал корозії вихідного сплаву. Це свідчить що по критерію корозійної стійкості у фізіологічному розчині даний матеріал можна вважати найбільш біосумісним з досліджуваних в даній роботі.

Сплав Ti-6Al-4V, модифікований комбінованою обробкою ЕІЛ титаном із подальшою УЗУО, показує близькі, хоча і дещо гірші характеристики корозії. Потенціал корозії даного сплаву дещо нижчий за сплав Ti51Zr10Nb8Ta і становить -0,16 В.

Отже ці два сплави можна рекомендувати для біомедичного застосування.

Варто врахувати, що модифікований сплав доцільніше використовувати для вже готових виробів з Ti-6Al-4V, таких як, наприклад, імпланти ортопедичного застосування чи пластини для сприяння зрощення кісток при переломах. Такі вироби можна з легкістю модифікувати і використовувати з вже покращеними властивостями.

З іншого боку, сплав з лише біосумісних елементів Ti51Zr10Nb8Ta може бути застосований і без додаткової обробки поверхні для створення невеликих імплантів, або імплантів складної форми, які не можуть бути модифіковані після виготовлення. Це можуть бути, наприклад, дентальні протези, коронарні стенти та спіралі (coils) для закриття аневризм, призначені для малоінвазивної ендоваскулярної хірургії.

### 3.2 Аналіз структури поверхневих шарів матеріалів

Для аналізу структури поверхневих шарів досліджуваних зразків було застосовано рентгеноструктурний аналіз, растрову та трансмісійну електронну мікроскопію.

Рентгеноструктурний аналіз вихідного зразка Ti6Al4V показує, що його мікроструктура / фазовий склад (дифрактограма 0 на рисунку 3.4 (b)) містить ГЦУ (гексагональна щільноупакована)  $\alpha$ - та ОЦК (об'ємно-центрована кубічна)  $\beta$ -фази, дифракційні піки яких вузькі та розташовані у звичних кутових положеннях.

Комбінована обробка ЕІЛ і УЗУО призводить до певних змін. Дифрактограма, отримана за допомогою рентгеноструктурного аналізу модифікованої поверхні, містить широкі піки  $\alpha$ -Ti (дифрактограма 1 на рисунку 3.4 (b)). Оцінка розміру зерна / кристалітів, які, як відомо, сприяють розширенню піків, дали такі величини ( $D \approx 40$  нм).

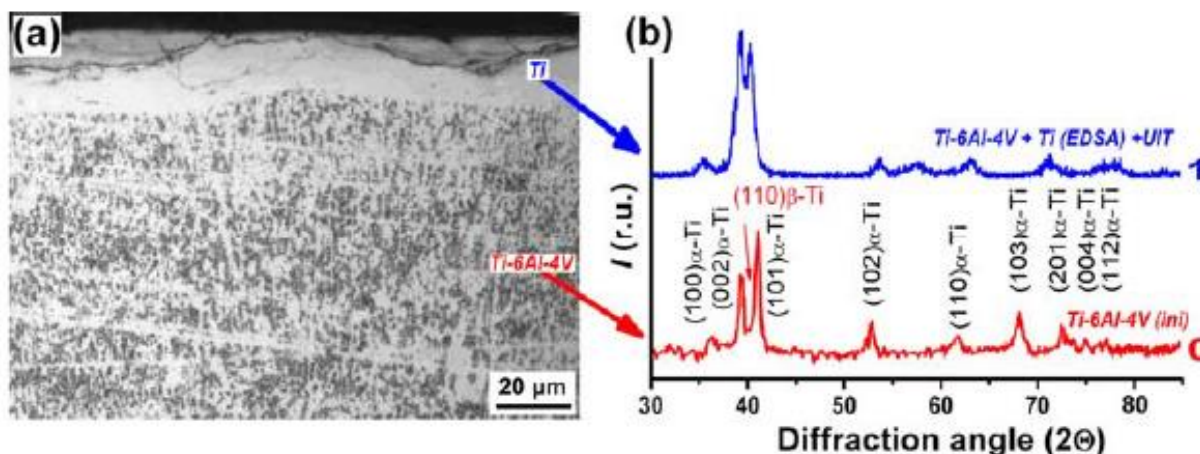


Рисунок 3.4 – РЕМ зображення поперечного перерізу зразка обробленого ЕІЛ +УЗУО та спектрів рентгеноструктурного аналізу (b) вихідного (0) та обробленого ЕІЛ +УЗУО (1) зразків сплаву Ti-6Al-4V.

Спостереження TEM підтверджують дані рентгеноструктурного аналізу щодо мікроструктурних змін, що відбулися в результаті модифікації поверхні (рис. 3.5). Початкова мікроструктура сплаву Ti6Al4V містить видовжені зерна  $\alpha$ -фази розміром  $\sim 2$  мкм та  $\beta$ -прошарки товщиною 50–100 нм (рис. 3.5 (a)). Структура зерна, що утворюється після процесу ЕІЛ, істотно відрізняється: видно грубі зерна однофазної  $\alpha$  (рис 3.5 (b)). Мікроструктура поверхневого шару зразка після комбінованої обробки ЕІЛ + УЗУО вже містить нанорозмірні зерна, що утворюються внаслідок інтенсивної пластичної деформації, викликаної УЗУО (рис. 3.5 (c)).

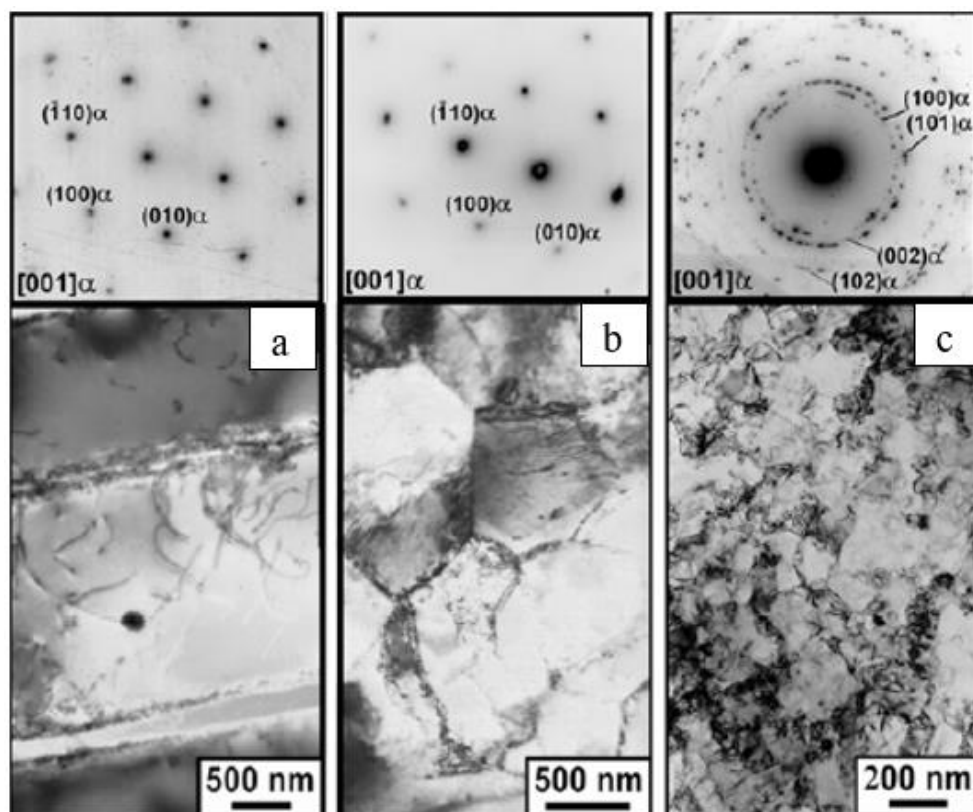


Рисунок 3.5 – ТЕМ-зображення мікроструктури в поверхневому шарі на глибині 10-15 мкм зразків сплаву Тi6Аl4V у вихідному стані (а), після ЕІЛ (Тi) (b) та ЕІЛ (Тi) + УЗУО (с) з відповідними картинами дифракції електронів

Середній розмір зерна – найменший (<10 нм) у верхньому поверхневому шарі, де накопичувався найвищий ступінь деформації. Кутова азимутальна розорієнтація між зернами є високою, і мають місце майже суцільні кільця, зібрані з азимутально розсіяних плям на картині дифракції електронів, є показовими в цьому сенсі.

### Висновки до розділу 3

Результати корозійних досліджень після модифікації поверхні показали, що після комбінованої обробки ЕІЛ + УЗУО сплав  $Ti6Al4V$  показує значно вищу корозійну стійкість в середовищі, наближеному до біологічного, порівняно з вихідним зразком. Можна стверджувати, що така обробка сприяє покращенню властивостей матеріалу, а також робить його більш біосумісним, оскільки поверхня зразка покрита титаном, що повністю виключає шкідливий вплив алюмінію і ванадію на організм людини.

З результатів корозійних досліджень сплавів з біосумісних складових бачимо, що такі сплави, зокрема  $Ti51Zr10Nb8Ta$ , показують значно вищу корозійну стійкість порівняно з вихідним сплавом. Розгляд мікроструктури поверхонь досліджуваних сплавів підтверджує достовірність результатів, отриманих при корозійних дослідженнях і пояснює причини таких змін на структурному рівні.

|      |      |          |        |      |                          |      |
|------|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>БМ62.10.2505.1191</b> | Лист |
|      |      |          |        |      |                          | 37   |
| Изм. | Лист | № докум. | Підпис | Дата |                          |      |

## РОЗДІЛ 4

### ОХОРОНА ПРАЦІ

Оскільки об'єкт дослідження є титанові сплави, в якості робочого приміщення, в якому проходить робота із даним об'єктом, виступає лабораторія, де проводяться корозійні дослідження металевих матеріалів. Тематику цього розділу було обрано з огляду на можливу небезпеку, яка виникає під час проведення корозійних досліджень в лабораторії з використанням потенціометра Р5827-М та електрохімічної комірки.

#### 4.1 Характеристика приміщення при проведенні досліджень

Лабораторія являє собою світле, сухе приміщення зі світлою побілкою та вкритою лінолеумом підлогою. Вентиляція природна, а також лабораторія обладнана витяжною настільною шафою для роботи з агресивними середовищами. Освітлення: комбінація штучного та природнього. На рисунку 4.1 зображено план приміщення. Параметри лабораторії, а також перелік предметів і обладнання наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Параметри кабінету, перелік предметів

| №  | Найменування параметру або обладнання | Основні характеристики                                    | Кількість | Позиція на рисунку |
|----|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------|--------------------|
| 1. | Параметри приміщення                  | 4000×3500×3500; S=14 м <sup>2</sup> ; V=49 м <sup>3</sup> | –         | –                  |
| 2. | Кількість працюючих                   | науковий співробітник, лаборант                           | 2         | –                  |
| 3. | Природне освітленн                    | Вікно, поворотне, відкидне<br>Розміри: 1500х2000          | 1         | 9                  |
| 4. | Штучне освітлення                     | ЛХБ 80                                                    | 4         | –                  |
| 5. | Двері                                 | Розмір: 1090х2300, матеріал: дерево                       | 1         | –                  |

Продовження таблиці 4.1

| Обладнання і оснащення |                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |   |       |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|-------|
| 1.                     | Потенціометр Р5827-М                                                                       | Максимальна вихідна напруга в статичному режимі 50 В<br>Розмір, мм: 1000×400×800<br>Матеріал: метал, пластик                                                                                                                                                                                | 1 | 5     |
| 2.                     | Камера термостата з поміщеною всередину електрохімічною коміркою для корозійних досліджень | Розмір, мм: 400×400×500<br>Матеріал: метал, скло<br>Живлення: 220 В, заземлення<br>Електроліт для проведення корозійних досліджень                                                                                                                                                          | 1 | 12    |
| 3.                     | Персональний комп'ютер HP ProDesk 600 G3 SFF                                               | Номинальний струм на вході 2,3 А<br>Максимальна напруга 264 В<br>Розмір, мм: 296x95x300;<br>Матеріал: пластик, електронний                                                                                                                                                                  | 1 | 7     |
| 4.                     | Шафа витяжна настільна для роботи з агресивними середовищами ШВН-1-1                       | Розмір, мм: 1000×750×1250<br>Внутрішні розміри робочої камери: 900×600<br>Матеріал: керамічний граніт, метал з полімерним покриттям, скло, ламінат<br>Вентиляція: один вентилятор 280 м³ / год, гофротруба Ø = 150мм L = 1,5м<br>Електрика: одна подвійна розетка, один вимикач, світильник | 1 | 4     |
| 5.                     | Шафа лабораторна двосекційна ШЛ-2-1.2 для зберігання зразків і хімічного посуду            | Розмір, мм: 1200×400×1900<br>Матеріал: ламіноване ДСП, скло                                                                                                                                                                                                                                 | 1 | 11    |
| 6.                     | Лабораторна шафа ШЛ-3-0.8 для зберігання одягу співробітників                              | Розмір, мм: 800×400×1900<br>Матеріал: ламіноване ДСП                                                                                                                                                                                                                                        | 1 | 1     |
| 7.                     | Лабораторна мийка МЛ-1Ф-1                                                                  | Розмір, мм: 1000×600×900<br>Матеріал: метал з полімерним покриттям                                                                                                                                                                                                                          | 1 | 2     |
| 8.                     | Стіл лабораторний СП-2-ЛО-1.6                                                              | Розмір, мм: 1600×800×850,<br>матеріал: дерево                                                                                                                                                                                                                                               | 2 | 6, 10 |
| 9.                     | Стіл лабораторний СП-2-ЛО-2.1                                                              | Розмір, мм : 2100×800×850,<br>матеріал: дерево                                                                                                                                                                                                                                              | 1 | 3     |
| 10.                    | Стілець                                                                                    | Розмір, мм : 530×570×750,<br>матеріал: метал, тканина                                                                                                                                                                                                                                       | 2 | 8     |
| 11.                    | Порошковий вогнегасник ОП-10(з)                                                            | Призначені для гасіння твердих, рідких та газоподібних горючих речовин та електроустановок під напругою до 1000 В                                                                                                                                                                           | 1 | 13    |
| 12.                    | Тепловий ДТЛ, ИТМ, ИП-105-1/2                                                              | Електронний                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1 | —     |

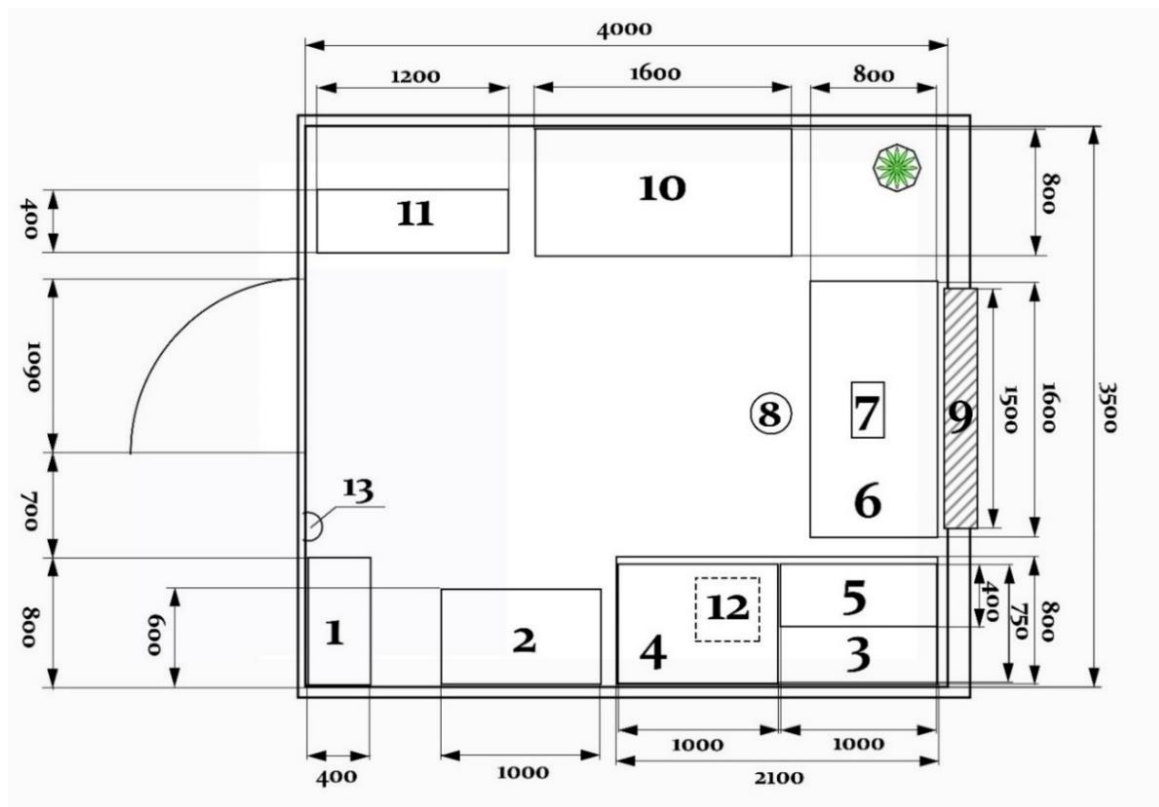


Рисунок 4.1 – План приміщення лабораторії

Порівняння нормативних параметрів з реальними значеннями наведено в таблиці 4.2

Таблиця 4.2 – Порівняння нормативних параметрів

| №  | Параметр приміщення           | Реальне значення    | Нормативні значення |
|----|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1  | Площа на 1 працюючого         | 7 м <sup>2</sup>    | 4,5 м <sup>2</sup>  |
| 2. | Об'єм на 1 працюючого         | 24,5 м <sup>3</sup> | 15 м <sup>3</sup>   |
| 3. | Мінімальна ширина проходу     | 1,9 м               | 1,5 м               |
| 4  | Ширина дверного проходу       | 1,09 м              | Не менше 1 м        |
| 5  | Відстань від приладів до стін | 1 м                 | Не менше 1м         |

Порівнявши фактичні та нормативні параметри лабораторії бачимо, що фактичні значення площі та об'єму на одного працюючого більше нормативних, а також мінімальна відстань між робочими місцями відповідає нормі, відстань від обладнання до стіни також відповідає нормам. Можна зробити висновок, що приміщення відповідає всім вимогам. Заходів нормалізації не потрібно.



## 4.2 Оцінка небезпечних і шкідливих виробничих факторів

Небезпечні та шкідливі виробничі чинники відповідно до ГОСТ 12.0.003-74 за природою дії поділяються на 4 групи, наявність або відсутність цих чинників вказані і в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 – Небезпечні та шкідливі виробничі фактори

| Група небезпечних чинників | Перелік чинників                           |
|----------------------------|--------------------------------------------|
| Фізичні                    | Електронебезпека                           |
|                            | Пожежонебезпека                            |
| Хімічні                    | Пари електроліту в електрохімічній комірці |
| Біологічні                 | відсутні                                   |
| Психофізіологічні          | Розумове перенапруження                    |

Найбільш вагомим чинником даного приміщення є хімічна небезпека у випадку використання агресивних середовищ в якості електроліту для корозійних досліджень.

## 4.3. Небезпека хімічного ураження

В лабораторії встановлене обладнання для електрохімічних експериментів, з якого можуть виходити пари електроліту, що може становити небезпеку для людини при недотриманні основних заходів безпеки.

В таблицях 4.4 – 4.6 наведені основні наслідки небезпеки хімічного ураження.

Таблиця 4.4 – Джерела небезпеки

| № | Найменування обладнання                                                                    | Джерело небезпеки                                                           | Причини небезпеки                                     | Наслідки небезпеки                       |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 1 | Камера термостата з поміщеною всередину електрохімічною коміркою для корозійних досліджень | Агресивне хімічне середовище в якості електроліту для корозійних досліджень | Випаровування електроліту при нагріванні в термостаті | Ураження дихальних шляхів, хімічний опік |

Таблиця 4.5 – Реальні та нормативні фактори небезпеки

| № | Фактор небезпеки                        | Реальне значення      | Нормативні значення       |
|---|-----------------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 1 | Випаровування електроліту(концентрація) | 0,2 мг/м <sup>3</sup> | 0,1–1,0 мг/м <sup>3</sup> |

Гігієнічне нормування шкідливих речовин на виробництві проводять по гранично допустимих концентраціях в робочій зоні –  $C_{ГДК}$ , мг/м<sup>3</sup> (ДСТУ ISO 6353-1:2012).

Таблиця 4.6 – Заходи безпеки

| №  | Група номенклатурних заходів з ОП | Вид заходу                                                                                                             | Критерій вибору                                              |
|----|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 1. | Технічні заходи                   | Прорезинення дверцят термостата для забезпечення щільного закриття                                                     | Захист від шкідливих парів електрохімічного середовища       |
| 2. | Організаційні заходи              | Допуск до роботи після проходження первинного інструктажу з ОП                                                         | Навчання з питань безпеки при експлуатації обладнання        |
| 3. | Режимні                           | Використовувати витяжну шафу під час проведення експериментів і вмикати її не пізніше, ніж за 15 хв. до початку роботи | Захист працівників лабораторії від уражень                   |
| 4. | Експлуатаційні                    | Повірка засобів вимірювання<br>Своєчасна заміна деталей техніки, що вийшли з ладу чи пошкодженні                       | Достовірність інформації<br>Контроль працездатності приладів |
| 5. | ЗІЗ                               | Не передбачено                                                                                                         | —                                                            |

При виконанні експериментальних досліджень одним з найбільш суттєвих чинників небезпеки є чинник хімічного ураження. Для попередження травматичних ситуацій варто дотримуватись заходів безпеки, наведених у таблиці 4.6.

#### 4.4 Електробезпека

Оскільки в лабораторії знаходяться прилади, які споживають електроенергію, згідно з нормативами ДСТУ ГОСТ 12.1.038:2008 вона відноситься до категорії з підвищеною небезпекою електротравматизму. Тому електробезпеці даної лабораторії приділено значну увагу. Інформація щодо електробезпеки вказана в таблицях 4.7 – 4.9.

Таблиця 4.7 – Джерела електронебезпеки

| № | Найменування обладнання                                              | Джерело небезпеки | Причини небезпеки                                       | Наслідки небезпеки                                         |
|---|----------------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 1 | Потенціометр P5827-M                                                 | Мережевий кабель  | Пошкодження ізоляції (людський та технологічний фактор) | Ураження струмом, порушення серцевої діяльності та дихання |
| 2 | Камера термостата                                                    |                   |                                                         |                                                            |
| 3 | Персональний комп'ютер HP ProDesk 600 G3 SFF                         |                   |                                                         |                                                            |
| 4 | Шафа витяжна настільна для роботи з агресивними середовищами ШВН-1-1 |                   |                                                         |                                                            |

Таблиця 4.8 – Реальні та нормативні фактори небезпеки

| № | Фактор небезпеки                            | Реальне значення | Нормативні значення                                                          |
|---|---------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Змінний струм в мережевих кабелях живлення. | 11 - 14 А        | 60 мА змінного струму при часові контакту 1с - збій в роботі серцевого м'язу |

Таблиця 4.9 – Заходи від ураження електричним струмом

| №  | Група номенклатурних заходів з ОП | Вид заходу                                                                         | Критерій вибору                                       |
|----|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1. | Технічні заходи                   | Заземлення та використання плавких запобіжників(ПН-2); ізоляція підлоги лінолеумом | Електроізоляція                                       |
| 2. | Організаційні заходи              | Інструктаж з питань електробезпеки                                                 | Навчання з питань безпеки при експлуатації обладнання |
| 3  | Режимні                           | Не передбачено                                                                     | —                                                     |

### Продовження таблиці 4.9

|    |                |                                                                                    |                                     |
|----|----------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 4. | Експлуатаційні | Своєчасна заміна деталей техніки, що вийшли з ладу чи пошкоджені                   | Контроль працездатності приладів    |
|    |                | Повірка засобів вимірювання                                                        | Достовірність інформації            |
|    |                | Перевірка електричних апаратів за допомогою мегомметра не менше одного разу на рік | Контроль показників стрибків струму |
| 5. | ЗІЗ            | Не передбачено                                                                     | —                                   |

За ступенем небезпеки ураженням електричним струмом дане приміщення відноситься до приміщень без підвищеної небезпеки. Приміщення сухе, не запилене, підлога неструмопровідна, вологість не перевищує 75%. Відноситься до категорії без підвищеної небезпеки.

### 4.5 Пожежна безпека

У таблицях 4.10 – 4.12 наведено інформацію щодо пожежонебезпеки у приміщенні.

Таблиця 4.10 – Джерела пожежонебезпеки

| № | Найменування обладнання                                              | Джерело небезпеки | Причини небезпеки                                                             | Наслідки небезпеки                                                                |
|---|----------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Потенціометр Р5827-М                                                 | Мережеві й кабель | Коротке замикання або пошкодження ізоляції (людський та технологічний фактор) | Виникнення пожежі, що може завдати шкоди людині, а також знищити цінне обладнання |
| 2 | Камера термостата                                                    |                   |                                                                               |                                                                                   |
| 3 | Персональний комп'ютер HP ProDesk 600 G3 SFF                         |                   |                                                                               |                                                                                   |
| 4 | Шафа витяжна настільна для роботи з агресивними середовищами ШВН-1-1 |                   |                                                                               |                                                                                   |

Таблиця 4.11 – Характеристика пожежної небезпеки

| Категорія пожежної небезпеки приміщення | Клас пожежо-небезпечної зони | Клас пожежної небезпеки                                                                                                      |
|-----------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Б (вибухопожежо-небезпечна)             | зона класу П-III             | клас А(А1)(Горіння твердих речовин, що супроводжується тлінням); С(горіння газів); Е(горіння електроустановок під напругою ) |

Таблиця 4.12 – Заходи безпеки

| №  | Група номенклатурних заходів з ОП | Вид заходу                                                                                               | Критерій вибору                                                             |
|----|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 1. | Технічні заходи                   | Наявність датчиків диму                                                                                  | Своєчасне покинення приміщення під час пожежі                               |
|    |                                   | Використання порошкового вогнегасника ОП-10(з), у загальному коридорі знаходиться пожежний кран та рукав | Спосіб гасіння пожежі                                                       |
| 2. | Організаційні заходи              | Плановий інструктаж з техніки безпеки та евакуації                                                       | Навчання з питань пожежної безпеки при експлуатації обладнання та евакуації |
|    |                                   | Плановий огляд усього обладнання, вчасне виявлення і усунення несправності                               | Контроль обладнання                                                         |
| 3. | Режимні                           | Не передбачено                                                                                           | —                                                                           |
| 4. | Експлуатаційні                    | Автоматичні засоби гасіння пожеж та сигналізації, що забезпечують сповіщення про початок пожежі          | Індикація виникнення пожежі                                                 |
| 5. | ЗІЗ                               | Респіратори та маски, ізолюючі саморятівники                                                             | Індивідуальний захист                                                       |

Отже в приміщенні наявні засоби для забезпечення пожежної безпеки, такі як вогнегасники та датчики пожежної сигналізації.

#### Висновки до розділу 4

У даному розділі було розглянуто та оцінено потенційно небезпечні і шкідливі виробничі фактори, що можуть виникати під час виконання дослідження в лабораторії. У досліджуваному приміщенні проаналізовані такі несприятливі фактори, які впливають на людину, як хімічні ураження, і вони не перевищують відповідних стандартів. Розроблено ряд заходів для зменшення ризику виникнення хімічної небезпеки.

Також розглянуто заходи від ураження електричним струмом, оскільки лабораторія, де проводяться корозійні дослідження металевих матеріалів відноситься до категорії з підвищеною небезпекою електротравматизму.

Крім того виявлено джерела пожежної небезпеки та перевірено наявність у приміщенні засобів для забезпечення пожежної безпеки.

|      |      |          |        |      |                          |      |
|------|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>БМ62.10.2505.1191</b> | Лист |
|      |      |          |        |      |                          | 46   |
| Изм. | Лист | № докум. | Підпис | Дата |                          |      |

## ВИСНОВКИ

Аналіз літератури показав, що одним з основних факторів біологічної сумісності матеріалів є корозійна стійкість в біологічному середовищі, оскільки саме через низьку корозійну стійкість стає можливим вивільнення шкідливих домішок. Саме через наявність алюмінію та ванадію в складі сплаву Ti6Al4V, який часто використовують для виготовлення імплантів, виникає необхідність дослідження альтернативних матеріалів.

В результаті дослідження альтернативних матеріалів та методів обробки поверхні було з'ясовано, що покращити біосумісність можливо за рахунок зміни складу сплаву або за рахунок підвищення корозійної стійкості: шляхом модифікації поверхні вихідного сплаву.

Експеримент на корозійну стійкість після використання методів для модифікації поверхні вихідного сплаву показав поведінку досліджуваних матеріалів у біологічному середовищі, яку в подальшому проаналізовано за допомогою програмного забезпечення Origin.

З результатів експерименту з'ясовано, що розглянуті альтернативні сплави є кращими за властивостями матеріалами для виготовлення біомедичних імплантів. Проведений додатково аналіз мікроструктури поверхні матеріалів підтвердив результати корозійних досліджень.

В результаті аналізу потенційно небезпечних і шкідливих виробничих факторів, що можуть виникати під час виконання дослідження в лабораторії, було розроблено ряд заходів для зменшення ризику виникнення кожної із небезпек.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Biocompatible Titanium Alloys used in Medical Applications / Madalina Simona Baltatu, Catalin Andrei Tugui, Manuela Cristina Perju та ін.]. // Revista de Chimie. – 2019. – №4. – С. 1302–1306.
2. Biomedical applications of titanium and its alloys / Elias, C.N., Lima, J.H.C., Valiev, R. et al. // Journal of The Minerals, Metals & Materials Society – 2008 – №60 – С. 46–49
3. Titanium alloys for biomedical applications / Rack HJ, Qazi, JI. // Mater Sci Eng C. – 2006. – №26. – С. 1269–1277.
4. Development of binary and ternary titanium alloys for dental implants / Jairo M. Cordeiro, Thamara Beline, Ana Lúcia R. Ribeiro та ін.]. // Elsevier: Dental Materials. – 2017.
5. In Vitro study for new Ti-Mo-Zr-Ta alloys for medical use / I. Blatu, P. Vizureanu, F. Ciolacu, D.C. Achitei. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – №572.
6. Enhanced corrosion resistance of biomedical Ti6Al4V alloy coated by ultrasonically nanostructured titanium-alloyed surface layer / Vasylyev M.A., Mordyuk B.N., Bevz V.P., Mordyuk O.B.. // Materials of VI international scientific-practical conference "Structural relaxation in solids". – 2018. – С. 159–162.
7. Surface nanocrystallization induced by fast multiple rotation rolling on Ti6Al4V and its effect on microstructure and properties / Li Y., Sun K., Liu P., Chui P.. // Vacuum. –2013 – С. 102–106.
8. Kuroda D. Design and mechanical properties of new  $\beta$  type titanium alloys for implant materials / Kuroda D., Niinomi M., Morinaga M.. // Mater Sci Eng A. – 1998. – С. 244–249.



9. Основи медичного матеріалознавства: навчально-методичний посібник. / І.О. Шматко, Ю.О. Ляшенко. – Черкаси: Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, 2018. – 98 с.

10. Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications / Mukta Kulkarn, Anca Mazare, Patrik Schmuki, Aleš Iglič // Nanomedicine / Mukta Kulkarn, Anca Mazare, Patrik Schmuki, Aleš Iglič., 2014.

11. Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells. / Yamamoto A., Honma R., Sumita M. // J. Biomed. Mater. Res. – 1998 – №39 (2) – С. 331–340.

12. М.Д. Сахненко. Визначення швидкості корозії методом поляризаційного опору / М.Д. Сахненко, В.В. Штефан. – Харків: Харків НТУ "ХПІ", 2007. – 48 с.

13. Левин А.И. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии / Левин А.И, Помосов А.В.. – Москва: Металлургия, 1998. – 312 с.

14. Ultrasonically nanostructured electric-spark deposited Ti surface layer on Ti6Al4V alloy: enhanced hardness and corrosion resistance / M.A. Vasylyev, B.N. Mordyuk, V.P. Bevez, O.B. Mordiuk. // Int. J. Surface Science and Engineering. – 2020. – №1. – С. 1–15.

15. M. A. Vasylyev. Corrosion of 2024 alloy after ultrasonic impact cladding with iron / M. A. Vasylyev, Mordyuk B.N., S. I. Sidorenko. // Surface Engineering. – 2017.

16. Патент № UA 68264. Ультразвуковий інструмент для деформаційного зміцнення і релаксаційної обробки металів / Г.І. Прокопенко, О.Ф. Луговський, В.І. Чорний та інші; заявл. 18.12.02; опубл. 15.07.04, Бюл. № 7.

17. Потенциостат П-5827М. Техническое описание и инструкция по эксплуатации 5МЗ.226.000.ТО – Гомель, 1989. – 105 с.

18. Практичні методи електронної мікроскопії : навч. посібник / В. І. Перекрестов. – Суми : Сумський державний університет, 2014. – 241 с.
19. Центр рентгеноструктурного аналізу Rigaku [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://iff.kpi.ua/tsentr-rentgenostrukturnogo-analizu-rigaku>.
20. David B. Williams. High-Resolution TEM / David B. Williams, C. Barry Carter // Transmission Electron Microscopy / David B. Williams, C. Barry Carter. – New York: Springer Science, 2010. – С. 483–509.
21. OriginLab Corporation. Origin 8.1 Getting Started Booklet / OriginLab Corporation. – Northampton, USA, 2009.
22. Origin and OriginPro [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://www.originlab.com/index.aspx?go=PRODUCTS/Origin>.